

KAISERLICHES



PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT

— № 38573 —

KLASSE 22: FARBSTOFFE, FIRNISSE, LACKE.

AUSGEGEBEN DEN 12. MÄRZ 1887.

FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A. M.

Verfahren zur Darstellung blauer schwefelhaltiger Farbstoffe.

Patentirt im Deutschen Reiche vom 25. December 1885 ab.

Durch gemeinschaftliche Oxydation von aromatischen Diaminen und aromatischen Monaminen werden bekanntlich (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1880, S. 207; 1883, S. 464 und 864) Farbstoffe erhalten, welche gegen Einwirkung von Licht und Luft wenig beständig sind und deswegen keine ausgedehnte praktische Verwendung gefunden haben. Lässt man dagegen die gemeinschaftliche Oxydation von Monaminen und unsymmetrisch dialkylierten Paradiaminen (wie z. B. $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix} \right\}$) sich vollziehen in Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron bezw. unterschwefliger Säure, so werden blaue schwefelhaltige Farbstoffe gebildet, welche sich durch Lichtechtheit auszeichnen. Dieselben Farbstoffe entstehen auch, wenn man die durch gemeinschaftliche Oxydation unsymmetrisch dialkylierter Paradiamine und Monamine entstehenden Farbstoffe oder deren Leukoverbindungen mit unterschwefligsaurem Natron bezw. unterschwefliger Säure und einem Oxydationsmittel behandelt.

An Stelle von unterschwefligsauren Salzen können auch Salze der anderen Polythionsäuren benutzt werden.

Beispiele. I. 12 kg Dimethylanilin werden in 40 l Wasser und 65 kg Salzsäure (conc.) gelöst, und es wird diese Lösung dann zunächst versetzt mit 7,1 kg Natriumnitrit, darauf mit ca. 20 kg Zink. Es empfiehlt sich, von dem Zink so viel anzuwenden, dass alle freie Salzsäure verbraucht wird; man erkennt dies daran, dass eine Probe auf weiteren Zusatz von Zink nicht mehr Wasserstoff entwickelt. Die so erhaltene Lösung, welche neben Chlorzink

das salzsaure Salz des Dimethylparaphenylen-diamins $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix} \right\}$ enthält, wird mit Wasser auf etwa 500 l verdünnt und darauf mit 13 kg salzsaurem Anilin und 25 kg unterschwefligsaurem Natron versetzt. Dann lässt man eine gesättigte Lösung von 12,5 kg Kaliumdichromat (oder die entsprechende Menge eines anderen Oxydationsmittels) zufließen. Nachdem man etwa 2 Stunden lang gekocht hat, setzt man so viel Schwefelsäure (ca. 50 kg) zu, dass das Chromoxyd und die Alkalien dadurch gebunden werden, und erhitzt noch so lange, bis die entstehende schweflige Säure verjagt ist. Hierbei wird der gebildete Chromlack zersetzt, und die Lösung enthält jetzt reichliche Mengen der Leukoverbindung des Farbstoffes. Um diese Leukoverbindung zu oxydieren, fügt man so viel eines geeigneten Oxydationsmittels, am besten ca. 7,5 kg neutrales chromsaures Natron zu, bis eine mit Kochsalz versetzte und filtrirte Probe auf weiteren Zusatz des Oxydationsmittels keine blaue Färbung bezw. Fällung mehr erzeugt. Der entstandene Farbstoff wird als Chlorzinkdoppelverbindung aus der Lösung mit Kochsalz gefällt. Er bildet ein in Wasser lösliches blaues Pulver und erzeugt auf der Textilfaser eine röthlichblaue Nüance.

II. 12 kg Dimethylanilin werden in verdünnter Salzsäure (40 l Wasser und 65 kg conc. Salzsäure) gelöst, durch Zusatz von Natriumnitrit (7,1 kg) und nachheriges Versetzen mit Zink in Dimethylparaphenyldiamin übergeführt. Von dem Zink wird zweckmässig so viel angewendet, dass freie Salzsäure nicht mehr vorhanden ist. Die so erhaltene Lösung

wird mit Wasser auf ca. 500 l verdünnt und dann mit 16 kg salzsaurem Dimethylanilin und mit 50 kg unterschwefligsaurem Natron versetzt. Darauf oxydirt man durch Zusatz einer Lösung von 25 kg Kaliumdichromat, kocht etwa 2 Stunden lang, versetzt mit ca. 53 kg Schwefelsäure und verjagt die schweflige Säure durch weiteres Kochen. Die in der Lösung vorhandene Leukoverbindung wird dann durch Zusatz eines Oxydationsmittels, am besten durch Zusatz von 8 kg neutralem chromsauren Natron, in den Farbstoff übergeführt und dieser schliesslich mit Kochsalz als dunkelblaues Pulver abgeschieden. Er erzeugt auf der Textilfaser eine grünlichblaue Nüance.

III. Es werden 4 kg Dimethylphenylengrün durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Zinkstaub in die Leukoverbindung übergeführt, und es wird dann die auf etwa 100 l verdünnte wässerige Lösung derselben mit 5 kg unterschwefligsaurem Natron und 2,5 kg Kaliumdichromat versetzt. Die Flüssigkeit wird darauf gekocht, mit verdünnter Schwefelsäure (H_2SO_4) versetzt und zur Entfernung der schwefligen Säure wieder gekocht. Schliesslich wird die gebildete Leukoverbindung durch die nöthige Menge von Chromat (oder einem anderen Oxydationsmittel) in den Farbstoff übergeführt und dieser ausgesalzen; er ist identisch mit dem nach Beispiel II. dargestellten.

Bei der Darstellung dieser Farbstoffe benutze ich von Diaminen die unsymmetrisch dialkylierten Paradiamine, z. B. Dimethylparaphenylendiamin $C_6H_4 \begin{cases} (1) N(CH_3)_2 \\ (4) NH_2 \end{cases}$, Diäthylparaphenylendiamin, Methyläthylparaphenylendiamin u. s. w. und von Monaminen Anilin, Orthotoluidin und deren secundäre oder tertiäre Alkylderivate.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes, darin bestehend, dass man zu der Lösung von salzsaurem Dimethylpara-

phenylendiamin (wie man sie erhält durch Lösen von Dimethylanilin in verdünnter Salzsäure, Versetzen mit Natriumnitrit und Reduction der gebildeten Nitrosoverbindung mittelst Zinks), salzsaures Dimethylanilin und unterschwefligsaures Natron zufügt, nach Zusatz von Kaliumdichromat eine Zeit lang kocht, mit Schwefelsäure versetzt, wieder kocht zur Entfernung von schwefliger Säure, die gebildete Leukobase dann durch Chromat oxydirt und den Farbstoff mit Kochsalz aussalzt.

2. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes, darin bestehend, dass man eine wässerige Lösung von Dimethylphenylengrün mit Zinkstaub versetzt, die so erhaltene Lösung der Leukobase successive mit unterschwefligsaurem Natron und Kaliumdichromat versetzt, dann kocht, Schwefelsäure zufügt, wieder kocht, die gebildete Leukobase mit Chromat oxydirt und den Farbstoff aussalzt.
3. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe, darin bestehend, dass man bei dem im Patent-Anspruch 1. charakterisirten Verfahren das Dimethylparaphenylendiamin ersetzt durch die Paraamidoderivate des Methyläthylanilins, Diäthylanilins, Dimethyl-orthotoluidins, Methyläthylorthotoluidins und Diäthylorthotoluidins, ferner an Stelle von salzsaurem Dimethylanilin die salzsauren Salze von Anilin, Orthotoluidin oder deren Methyl- oder Aethylderivate verwendet.
4. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe, darin bestehend, dass man in dem im Patent-Anspruch 2. charakterisirten Verfahren das Dimethylphenylengrün ersetzt durch die beiden analog construirten Verbindungen, welche bei gemeinschaftlicher Oxydation von Diäthylanilin und Diäthylparaphenylendiamin einerseits und von Diäthylanilin und Dimethylparaphenylendiamin (oder Dimethylanilin und Diäthylparaphenylendiamin) andererseits entstehen.